

13. Лепихин С.В., Барышев Е.Е., Тягунов Г.В. и др. // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2005. Т. 71, № 4. С. 35–37.
14. Шестаков Я. Теория термического анализа: Физико-химические свойства твердых неорганических веществ / Пер. с англ. Под ред. И.В. Архангельского и др. М.: Мир, 1987.
15. Уэндландт У.У. Термические методы анализа / Пер. с англ. Под ред. В.А. Степанова, В.А. Берштин. М.: Мир, 1978.
16. Пилюн Г.О. Введение в теорию термического анализа. М.: Наука, 1964.
17. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975.

УДК 534.14 : 669.35

## ОСОБЕННОСТИ МЕТОДА НИЗКОЧАСТОТНОЙ ОБРАБОТКИ РАСПЛАВОВ

© 2013 г. И.Э. Игнатъев, Э.А. Пастухов, Л.Е. Бодрова,  
Е.В. Игнатьева, Э.Ю. Гойда

Институт металлургии (ИМЕТ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Представлен метод получения литых композитов низкочастотным воздействием на расплав. Некоторые особенности процесса и результатов виброобработки не очевидны и требуют теоретического объяснения. Рассмотрены факторы, препятствующие введению порошков в объем расплава, и факторы, влияющие на изменение размеров структурных компонентов расплава в процессе низкочастотной обработки. Предложено новое толкование механизмов измельчения и коагуляции при низкочастотной обработке с математическим описанием и экспериментальным подтверждением.

**Ключевые слова:** низкочастотная обработка расплава, диспергирование, коагуляция, композиционный сплав, микроструктура, конгломерат.

A method of producing melted composites by low-frequency treatment is presented. Some distinctive features of the process and the results of vibration treatment are unevident and require theoretical explanation. The factors, which hinder powder introduction into the melt, as well as the factors that influence the change in sizes of structural components in the process of low-frequency treatment have been examined. A new interpretation of the grinding and coagulation mechanism at low-frequency treatment followed by mathematical description and experimental verification is presented.

**Key words:** low-frequency alloy treatment, dispersing, coagulation, composite alloy, conglomerate.

В Институте металлургии УрО РАН (г. Екатеринбург) разработан и используется для получения композиционных сплавов и лигатур метод обработки расплава низкочастотными (до 100 Гц) колебаниями (НЧК). Он осуществляется воздействием НЧК как поршня на расплав в неподвижном тигле, так и тигля с расплавом при неподвижном поршне. В процессах низкочастотной обработки (НЧО) по этим вариантам имеются различия, но в том и дру-

гом случаях в объеме расплава под поршнем генерируется квазигармоническое изменение давления, а при определенных частотных и геометрических параметрах происходит турбулентное перемешивание всего расплава, что позволяет получать композиционные сплавы с высокой степенью однородности и измельчением структурных составляющих.

Некоторые особенности процесса и результатов виброобработки не очевидны и требуют теоретичес-

**Игнатъев И.Э.** – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. лаборатории физической химии металлургических расплавов ИМЕТ УрО РАН (620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101). Тел.: (343) 232-90-14. E-mail: igx2@mail.ru.

**Пастухов Э.А.** – докт. хим. наук, чл.-кор. РАН, проф., заведующий той же лабораторией. E-mail: eduard.pastuhov.34@mail.ru.

**Бодрова Л.Е.** – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. той же лаборатории. Тел.: (343) 232-90-35. E-mail: berseneval@mail.ru.

**Игнатьева Е.В.** – науч. сотр. той же лаборатории. E-mail: l.ig\_a@mail.ru.

**Гойда Э.Ю.** – аспирант, сотр. той же лаборатории. E-mail: eddy-g0d@yandex.ru.

кого объяснения. Поэтому цель данной работы — представить низкочастотный метод, рассмотреть его особенности, указать преимущества и проблемные точки.

Главные достоинства метода НЧО — перемешивание расплава до однородности и возможность обрабатывать любую массу расплава при соблюдении условия [1]

$$\frac{A\mu R^2(2\sigma^2 - 1)(1 - \sigma)}{8\eta H_0} \geq \alpha, \quad (1)$$

где  $\alpha$  — число турбулентного перемешивания,  $A$  — амплитуда,  $\mu$  — частота колебаний поршня,  $\eta$  и  $\rho$  — динамическая вязкость и плотность расплава,  $H_0$  — высота от поршня до дна тигля,  $\sigma$  — отношение радиусов поршня ( $R_0$ ) и тигля ( $R$ ).

Для расплавов с растворимыми композиционными компонентами  $\alpha = 10$ . Но наличие нерастворимых порошковых добавок приводит к необходимости увеличивать интенсивность обработки, т.е. величину  $\alpha$ , как при большей, чем у расплава, так и при меньшей величинах плотности порошковых частиц [2]. Если для более плотных частиц интенсификация обработки достаточно очевидна, то для менее плотных она требует пояснения.

## ВВЕДЕНИЕ ПОРОШКОВ В РАСПЛАВ

Рассмотрим движение твердой частицы диаметром  $d$  и плотностью  $\rho$  с поверхности в глубь расплава при виброобработке низкочастотными колебаниями с циклической частотой  $\omega = 2\pi\mu$ . Силовое гармоническое воздействие с модулем  $M$  на частицу пропорционально звуковому давлению. Решение уравнения движения частицы относительно скорости с учетом поверхностного натяжения расплава и начального условия  $u(t=0) = 0$  можно представить в виде

$$u = \frac{gd^2}{12\eta}(\rho_{\text{ж}} - \rho)(1 - e^{-Bt}) - \frac{\sigma \cos \vartheta}{4\eta}(1 - e^{-Bt}) - \frac{6M}{\rho\pi d^3(B^2 + \omega^2)}(B \sin(\omega t) - \omega \cos(\omega t) + \omega e^{-Bt}), \quad (2)$$

где  $u$  — скорость частицы,  $t$  — время,  $g$  — ускорение свободного падения,  $\sigma$  — поверхностное натяжение расплава,  $\vartheta$  — угол смачивания,  $B = 12\eta/(d^2\rho)$ .

В уравнении (2) экспонента  $e^{-Bt}$  с течением времени стремится к нулю. Первое слагаемое правой части является архимедовой (направленной вверх) составляющей скорости и положительно, если час-

тица «легче» расплава, причем чем она крупнее и меньше вязкость, тем скорость больше. Второе слагаемое — влияние поверхностного натяжения на скорость частицы, лежащей в начальный момент на поверхности расплава. При смачивании ( $\vartheta < 90^\circ$ ) эта составляющая скорости направлена внутрь расплава, а при его отсутствии ( $\vartheta > 90^\circ$ ) — от расплава. Третье слагаемое описывает осцилляцию частицы около ее текущего положения в объеме расплава. Чем больше по модулю его значение, т.е. чем выше интенсивность обработки, тем выше вероятность того, что частица будет захвачена турбулентными потоками и вовлечена в перемешивание.

При хорошем смачивании замешивание мало-плотных порошков не представляет трудности — третье слагаемое по модулю обычно значительно больше первого. Проблемы появляются при слишком длительном инкубационном периоде установления смачивания или вообще его отсутствии (положительная величина второго слагаемого): порошок плавает по поверхности или забивается под поршень в зону перепада давлений и там заливается. Такой результат получали виброобработкой с минимальной интенсивностью, но при выполнении условия (1) — при замешивании в расплав алюминия порошка SiC (тигель и поршень — графитовые, атмосфера — аргон). Для устранения препятствия замешиванию приходилось или чрезмерно повышать температуру до  $1300^\circ\text{C}$  (наступление смачивания), или интенсифицировать обработку (увеличивать модуль  $M$ ) [3].

Еще значительнее влияние поверхностного натяжения в отсутствие смачивания проявилось в эксперименте по замешиванию алюминиевого порошка в сплав Вуда (плотность  $9720 \text{ кг/м}^3$ ): порошок засыпали в тигель, затем заливали жидкий сплав Вуда и проводили обработку (тигель и поршень — стальные, атмосфера — воздух). При этом порошок не замешался в расплав, а остался на дне тигля. Замешивание удалось осуществить только в режиме псевдокавитации [4] с кристаллизацией во время виброобработки без поршня.

Псевдокавитацией мы называем поступление газовых (воздушных) пузырьков с поверхности расплава в его объем, в отличие от «истинной» кавитации, при которой такие пузырьки появляются непосредственно из жидкой среды, как, например, при ультразвуковой обработке. Псевдокавитация возникает при повышенной интенсивности НЧО вследствие того, что расплав не успевает заполнять образующуюся под поршнем полость из-за трения

потока о стенки зазора между поршнем и тиглем. В результате в объеме под поршнем создается очаг пониженного давления, что приводит не только к насыщению расплава газом, поступающим с его поверхности, но и к осаждению тяжелых компонентов и выпадению их из процесса перемешивания.

Поэтому начальные проявления псевдокавитации обозначают верхнюю границу рабочего диапазона низкочастотных колебаний. Правда, при низкочастотном вибровоздействии на тигель (обработка без поршня) псевдокавитация характеризуется, наоборот, интенсификацией движения твердых частиц в потоках расплава из-за снижения его плотности и отсутствия отражения потоков поршнем. Именно в таком режиме удалось получить композит «сплав Вуда — алюминиевый порошок».

Описать появление псевдокавитации при НЧО можно, используя то же выражение (2). Заменим в нем плотность твердой частицы ( $\rho$ ) на плотность пузырька воздуха и добавим в правую часть уравнения составляющую скорости от влияния образовавшегося перепада давления. Отрицательная величина результирующей скорости (т.е. когда добавленная составляющая по модулю больше первой, архимедовой) будет означать поступление воздуха к очагу низкого давления. При этом третье слагаемое описывает осцилляцию пузырька воздуха и не оказывает заметного влияния на этот процесс. Также отметим, что динамическая вязкость ( $\eta$ ), будучи в знаменателе всех рассматриваемых слагаемых уравнения (2), при своем увеличении не только снижает скорость ( $u$ ), но и заметно влияет на кавитационные проявления: в модельных экспериментах низкочастотной обработки жидкостей мы легко получали псевдокавитацию на воде, но с трудом достигали кавитационного порога на глицерине [1].

Таким образом, анализ уравнения (2) объясняет неочевидную необходимость увеличения интенсивности НЧК для замешивания порошковых частиц с плотностью меньшей, чем у расплава, а также описывает псевдокавитацию.

## ДИСПЕРГИРОВАНИЕ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ В РАСПЛАВЕ

По влиянию на расплав воздействие НЧ-колебаниями сопоставимо с длительной выдержкой расплавов при высоких температурах перегрева, но последний без виброобработки далеко не всегда сопровождается измельчением нерастворимых час-

тиц. Поэтому другой особенностью метода является то, что НЧО не только диспергирует компоненты жидкой фазы, но и измельчает твердые частицы упрочняющей фазы, как будет показано ниже, до размеров 1–7 мкм. Если иметь в виду, что модуль гармонически изменяющегося давления в рабочем режиме не превышает 0,3 МПа (иначе в условиях низкой вязкости возникает псевдокавитация), а предел прочности материала частиц композиционной добавки или образующихся интерметаллидов обычно выше 500 МПа (примерно в 1500 раз больше модуля давления), то факт измельчения твердых частиц требует объяснения. Ведь даже допуская, что температура перегрева снижает предел прочности в 30–40 раз, а знакопеременная цикличность вибровоздействия — еще в 10–20 раз, все равно невозможно получить требуемого уменьшения прочности в 1500 раз. Конечно, определенную лепту в дробление вносит турбулентное перемешивание, но скорости движения твердых частиц в струях потока не так высоки, чтобы приводить к их разрушению до осколков микрометровых размеров. Объяснение измельчения твердых частиц при виброобработке расплавов нам видится в следующем.

По представлениям Гриффитса [5], все твердые тела пронизаны микротрещинами, развивающимися при приложении нагрузки. Из этой теории следует, что средняя длина микротрещины определяется по формуле

$$l = \frac{4E\sigma}{\pi\sigma_b^2}, \quad (3)$$

где  $E$  — модуль упругости материала,  $\sigma$  — его поверхностное натяжение,  $\sigma_b$  — его предел прочности. Допуская, что тело делится на зерна по микротрещинам, и подставляя в (3) соответствующие значения для металлов и интерметаллидов, получим как раз диапазон размеров дисперсоидов 1–7 мкм, на которые способна разбить материал виброобработка. Например, для стали  $E = 2,1 \cdot 10^{11}$  Па,  $\sigma = 1,82$  Н/м и  $\sigma_b = 480$  МПа, тогда по формуле (3) получим  $l = 2,1 \cdot 10^{-6}$  м. Под воздействием пульсирующего давления и температурного расширения микротрещины в частицах, имеющие выход в расплав, развиваются, создавая полости, в которые при смачивании ( $\vartheta < 90^\circ$ ) просачивается расплав. Микротрещины проходят в основном по границам зерен, которые в первую очередь и «размывает» расплав, нарушая межатомные связи внутри границы. Поэтому для отделения таких зерен от массива частицы не тре-

буется больших усилий, сравнимых с пределом прочности материала.

Именно так нам представляется измельчение алюминидов ниобия и вольфрама в алюминиевых расплавах в жидкотвердой области, полученное в эксперименте (тигель и поршень — графитовые, атмосфера — аргон). Средний размер алюминидов вольфрама в литом сплаве  $Al-3,5\%W$  после 10 мин виброобработки  $Al$ -расплава с  $W$ -прутками при  $t = 900^\circ C$  составил около 10 мкм, а после 20 мин — порядка 5 мкм. Виброобработка расплава  $Al-4\%Nb$  в течение 5 и 10 мин при  $t = 1100-1200^\circ C$  привела к уменьшению размеров интерметаллидов  $Al_3Nb$  до 3—15 мкм и 0,3—5,0 мкм соответственно [6]. Присутствие частиц размером менее 1 мкм можно объяснить тем, что они являются лишь видимой частью более крупных, а предельные размеры алюминидов после виброобработки все же находятся в рассчитанном нами диапазоне 1—7 мкм.

В случае отсутствия смачивания ( $\theta > 90^\circ$ ) расплав не контактирует с межзеренными границами и не вытесняет газы из образующихся полостей в микротрещинах. Газы, являясь сжимаемой средой, не передают зерну в достаточной мере импульс давления, и разрушения частиц не происходит. Именно в этом нам видится причина экспериментально зафиксированного отсутствия дробления частиц  $SiC$  в алюминиевом расплаве при температурах ниже  $1300^\circ C$  [3].

## МЕХАНИЗМ КОАГУЛЯЦИИ

Еще одна особенность метода НЧО, отмеченная в экспериментах на алюминиевых и медных расплавах, состоит в том, что длительность эффективной виброобработки ограничена: с течением времени процесса измельчение твердых фаз в расплаве сменяется их коагуляцией, что неизбежно приведет к ухудшению качества сплава. Поэтому для каждой новой системы надо определять оптимальную продолжительность процесса обработки.

Образование конгломератов при НЧО невозможно объяснить [7] исходя из принятых представлений о коагуляции при простом перегреве расплава и формул, например Смолуховского [8], согласно которым чем больше частица, тем лучше она собирает на себя мелкие частицы вследствие большей стягивающей силы межфазного натяжения. Во-первых, действие виброобработки, направленное на измельчение и осуществляющее его до предельных размеров компонентов, нигде не исчезает до ее оконча-

ния. Во-вторых, результат взаимодействия частиц определяется не приложенной силой, а возникающими при этом напряжениями, в данном случае — межфазным давлением, которое согласно Лапласу [9] связано с кривизной поверхности, а она больше у малой частицы. В-третьих, по термодинамическим представлениям мелкая частица при контакте с крупной больше «выигрывает» энергетически, а значит, именно она является «инициатором» коагуляции (конгломерации). Чтобы устранить противоречия, мы предложили свою модель измельчения и коагуляции при низкочастотном воздействии на композиционный расплав. Ее суть в следующем.

Факторы измельчения и коагуляции присутствуют одновременно и в течение всего периода виброобработки. На начальном этапе, пока частицы крупные, тенденция к коагуляции пресекается фактором измельчения за счет влияния циклического знакопеременного давления и перемешивания. Когда частицы достигают минимального предельного размера, до которого способна раздробить частицу НЧО, фактор коагуляции начинает преобладать над фактором измельчения. При этом частицы образуют не сплошной массив, а скопления частиц, связанных между собой межчастичными контактами, где каждая связь и каждая из частиц самостоятельно противостоят бародинамическому воздействию. Математически эта схема оформляется следующим образом.

На дробление частиц и конгломератов работает сила  $P = \pi d^2/4$ , равная произведению амплитуды гармонически изменяющегося давления виброобработки ( $p$ ) на площадь поперечного сечения частицы. На коагуляцию работают силы от межфазного давления и когезионная, или сила сцепления, присущая только частицам малого размера. В работе [10] сила когезионного сцепления двух шарообразных частиц оценивается как

$$F_1 = 3\sigma_b b^2, \quad (4)$$

где  $b$  — диаметр атома.

Сила, действующая со стороны расплава и стягивающая вместе 2 частицы, определяется избыточным давлением над изогнутой поверхностью частицы (формула Лапласа [9]) и площадью межчастичного контакта  $nb^2$ . Для выпуклых частиц она равна

$$F_2 = \frac{4}{d} \sigma_{\text{тж}} nb^2 = \frac{12}{d} \sigma_{\text{тж}} b^2, \quad (5)$$

где  $\sigma_{\text{тж}}$  — межфазное натяжение.

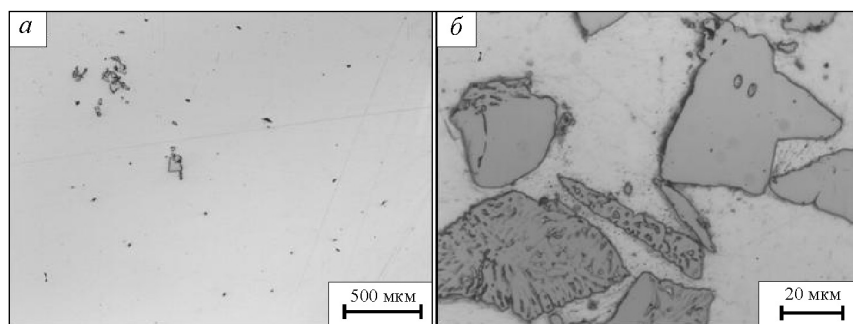


Рис. 1. Микроструктура сплава Cu—Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> после 50 с виброобработки

*a* — общий вид, *б* — конгломерат

Тогда для прохождения коагуляции при виброобработке должно выполняться неравенство  $P < F_1 + F_2$  или

$$p \leq \left( \frac{4}{d} \sigma_{\text{тж}} + \sigma_{\text{в}} \right) \frac{12b^2}{\pi d^2}. \quad (6)$$

При подстановке в условие (6) значений, соответствующих материалам исследуемых систем, мы получаем тот же самый диапазон предельных размеров включений (1—7 мкм), что и из формулы Гриффитса и эксперимента. Из условия (6) следует, что конгломерационная связь, противостоящая фактору измельчения, определяется не размером конгломерата, который может быть любым, а величиной частиц, его составляющих. И чем они мельче, тем эта связь прочнее.

Достоверность изложенной выше схемы механизмов измельчения и коагуляции при НЧО подтверждается следующим экспериментом. С целью установления необходимой и достаточной длительности обработки при получении композиционного сплава Cu—4%Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (тигель и поршень — графитовые, атмосфера — аргон) осуществляли виброобработку медного расплава при  $t = 1200^\circ\text{C}$  с замешиваемыми частицами карбида хрома дисперсностью 10—250 мкм, производя отбор проб кварцевой трубкой внутреннего диаметра 5 мм через 10, 30, 50, 70, 90, 120, 300 и 900 с с охлаждением расплава в воде. Поршень-вибратор располагали в расплаве на расстоянии 20 мм от дна тигля, высота расплава над поршнем составляла 40 мм. Шлифы изготавливали по высоте полученных цилиндров проб.

На рис. 1 представлена микроструктура такого сплава после 50 с обработки расплава Cu—Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. Видно, что частицы карбида хрома распределяются в матрице как обособленно, так и в виде скоплений.

Размеры этих конгломератов ( $D$ ) находятся в определенном интервале, ширина которого мини-

мальна при эффективном времени (в данном сплаве 5 мин) воздействия низкочастотными колебаниями (рис. 2).

Особенность эксперимента заключалась в том, что частоту процесса ( $\mu \approx 55$  Гц) установили близкой к резонансной частоте  $\bar{\mu}$  системы установка—расплав (в зависимости от нагрузки и условий  $\mu \approx 50 \div 81$  Гц), обработка при которой характерна резким увеличением амплитуды хода поршня до 1,7 мм и появлением псевдокавитации. Во избежание последнего использовали поршень диаметром 48 мм при диаметре тигля 54 мм, чтобы по возможности увеличить зазор между ними, но соблюсти выполнение условия (1). Как следствие, получили режим биений [9] с частотой  $\Delta\mu = \mu - \bar{\mu} \approx 1/60$  Гц и ходом поршня  $X \sim A(t)\sin(2\pi\mu t + \varphi)$ , где амплитуда  $A(t)$  изменяется в диапазоне от суммы амплитуд вынужденных и собственных колебаний до их разности с частотой  $\Delta\mu$ . Таким образом получили чередование усиленного вибровоздействия на расплав и ослабленного почти до нуля с периодом в 1 мин. В результате виброобработки в режиме биений (см. рис. 2) в течение по крайней мере 2 мин происходили то ускоренное измельчение частиц карбида хрома, то их конгломерация.

Такая ранняя конгломерация не наблюдается в обычных условиях применения НЧК и является следствием затухания процесса перемешивания и

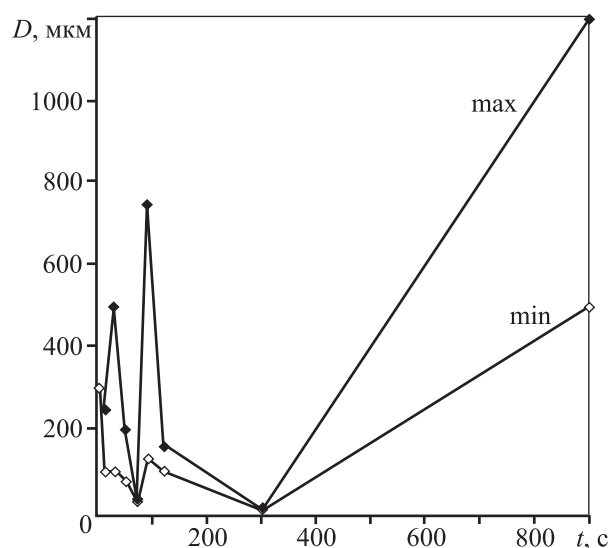


Рис. 2. Размеры конгломератов в системе Cu—Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> в зависимости от времени низкочастотной обработки расплава

концентрации частиц в зоне малых вихрей и перепада давлений у среза поршня и углах тигля. Поскольку в результате отбора проб изменялась масса расплава, то варьировалась и собственная частота системы, и примерно к 3-й минуте произошел переход от режима биений к обычной виброобработке с преобладанием на начальном этапе фактора измельчения частиц до предельного размера 1–7 мкм, а после 5 мин НЧО — фактора коагуляции.

Этот эксперимент показывает, что оба фактора задействованы в течение всей длительности НЧО и преобладание того или другого зависит от интенсивности обработки. При этом конгломераты образуют в первую очередь малые частицы (см. рис. 1).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основное достоинство низкочастотной обработки композиционных расплавов заключается в сочетании турбулентного перемешивания всего объема расплава и воздействия на него гармонически изменяющимся давлением. Метод позволяет замешивать в расплав матричного металла растворимые и нерастворимые твердые добавки с плотностью как больше, так и меньше плотности расплава. При этом существенную роль в виброобработке играет смачивание, которое способствует как замешиванию порошков в расплав, так и измельчению частиц порошка и образующихся интерметаллидов. Проблемными точками метода являются псевдокавитация, ограничивающая возможность увеличения интенсивности НЧО, а также необходимость опре-

деления для каждой новой системы эффективной длительности обработки.

*Работа выполнена при финансовой поддержке междисциплинарного проекта ФИ № 12-М-23-2043, проекта ОФИ Президиума № 11-03-18-ВК, интеграционного проекта ФИ № 12-С-3-1005 с использованием оборудования ЦКП Урал-М.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Игнатьев И.Э., Концевой Ю.В., Игнатъева Е.В., Пастухов Э.А. // Расплавы. 2007. № 2. С. 19–27.
2. Игнатьев И.Э., Концевой Ю.В., Игнатъева Е.В., Пастухов Э.А. // Там же. № 6. С. 3–9.
3. Игнатьев И.Э., Пастухов Э.А., Игнатъева Е.В., Долматов А.В. // Там же. 2011. № 2. С. 3–9.
4. Игнатьев И.Э., Долматов А.В., Игнатъева Е.В. и др. // Там же. № 3. С. 3–8.
5. Тимошенко С.П., Гудьер Дж. Теория упругости. М.: Наука, 1979.
6. Игнатьев И.Э., Бодрова Л.Е., Пастухов Э.А. и др. // Тез. XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (Волгоград, 25–30 сент. 2011 г.). Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. Т.3. С. 301.
7. Аксенов А.А. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1996. № 2. С. 34–45.
8. Смолуховский В.А. Коагуляция коллоидов. М.: ОНТИ НКТП, 1936.
9. Яворский Б.М., Детлаф А.А. Справочник по физике. М.: Наука, 1977.
10. Буланов В.Я., Пастухов Э.А., Игнатьев И.Э. и др. // Сталь. 2011. № 3. С. 66–68.